

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **09-230537**  
(43)Date of publication of application : **05.09.1997**

(51)Int.Cl.

603C 1/795  
B29C 55/12  
C08J 7/00  
C08J 7/04  
603C 1/81  
// C08J 5/18

(21)Application number : **08-036471**

(71)Applicant : **KONICA CORP**

(22)Date of filing : **23.02.1996**

(72)Inventor : **NAKAJIMA AKIHISA**  
**TAKADA MASATO**

## (54) PHOTOGRAPHIC SUPPORT

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photographic support superior in mechanical strength and dimensional stability and low in tendency to have curling even in the case of reducing the diameter of a spool and freed from conveyance trouble.

**SOLUTION:** The photographic support made of a biaxially stretched polyester film is heat-treated at a temperature of  $130^{\circ}\text{C}\pm20^{\circ}\text{C}$  for  $\geq 2\text{sec}$  after undercoating and drying and before emulsion coating, and then, heat-treated at a temperature of  $\text{Tg}+5^{\circ}\text{C}$  to  $\text{Tg}+30^{\circ}\text{C}$  for  $5\text{sec}$ , and the support is cooled to a room temperature at average cooling speed of  $1000^{\circ}\text{C}-1^{\circ}\text{C}$  per min and the above-mentioned polyester comprises ethylene-terephthalate units as main components.

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-230537

(43) 公開日 平成9年(1997)9月5日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	序内登録番号	P I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/795			G 0 3 C 1/795	
B 2 9 C 55/12			B 2 9 C 55/12	
C 0 8 J 7/00	3 0 1		C 0 8 J 7/00	3 0 1
7/04	C F D		7/04	C F D G
G 0 3 C 1/81			G 0 3 C 1/81	
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 20 頁) 最終頁に続く				
(21) 出願番号	特願平3-36471		(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目28番2号
(22) 出願日	平成8年(1996)2月23日		(72) 発明者	中島 彰久 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内
			(72) 発明者	高田 昌人 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内

## (54) 【発明の名称】 写真用支持体

## (57) 【要約】

【課題】 ほれられた綿維的強度、寸法安定性を有し、かつ巻芯を小径化しても巻きカールがつきにくい、搬送不良のないほれれた写真用支持体を提供する。

【解決手段】 2軸延伸されたポリエチレンフィルムからなる写真用支持体に於いて、該支持体が下引布乾燥後乳剤塗布前までに、 $130^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ の温度で2秒以上熱処理されたのちに、 $T_g + 5^{\circ}\text{C}$ 以上 $T_g + 30^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で5秒以上熱処理されることを特徴とする写真用支持体、該支持体を室温まで冷却する際の平均冷却速度が $1000^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ～ $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ であり、前記ポリエチレンがエチレン-テレフタル酸エステルユニットを主構成成分とする写真用支持体。

(2)

特開平9-230537

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 2軸延伸されたポリエチレンフィルムからなる写真用支持体において、該支持体が下引塗布乾燥後乳剤塗布前までに、 $130^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ の温度で2秒以上熱処理されたのちに、 $T_g + 5^{\circ}\text{C}$ 以上 $T_g + 30^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で5秒以上熱処理されることを特徴とする写真用支持体。

【請求項2】 热処理温度から $T_g$ をまたいで室温まで冷却する際の平均冷却速度が $1000^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ であることを特徴とする請求項1記載の写真用支持体。

【請求項3】 ポリエチレンがエチレン-テレフタル酸エチルスルニットを主構成成分とする特徴とする請求項1又は2記載の写真用支持体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、機械的強度、寸法安定に優れた写真用支持体に関し、特にロール状にまかれ保たれても巻きぐせがつきにくく、また熱処理後のベースの平面性がよい、取り扱い性に優れた写真用支持体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、写真感光材料の用途は多様化しており、撮影装置のフィルム巻き出しの高速化、撮影倍率の高倍率化、撮影装置の小型化が著しく進んでいる。このため写真感光材料用の支持体としては、優れた機械的強度、寸法安定性などの性質が要求されている。特に、ロールフィルム状の写真感光材料では、撮影装置のコンパクト化のために巻芯の小量化が要求されている。

【0003】 2軸延伸したポリエチレンテレフタレート(以下P E Tと略称する)フィルムは、優れた透明性、機械的強度、寸法安定性を有しており、フィルムの薄量化が必要なマイクロフィルムや、寸法安定性が厳しく要求される印刷感材、透明性や膜の強さが要求されるレンズ用フィルムで使用されている。ところが、P E Tフィルムには、現像処理後の巻きぐせ回復性がなく、ロールフィルム状の写真感光材料用に用いること、長時間ロールの状態で巻かれたサンプルは、巻きぐせカールが大きくなり撮影時の自動巻送や自回転への接続時のジャミングなどが生じてしまうという問題があった。

【0004】 また、P E Tフィルムは、巻芯を小量化した場合には、巻きぐせによる難着が大きくなるという問題もあった。

【0005】 従ってP E Tフィルムに代替されるポリエチレンフィルムの巻きぐせカールを低減することにより、上記の問題を解決できると思われる。

【0006】 この様な観点から、ポリエチレンフィルムの巻きぐせカールを低減する方法として、特開昭51-16358号には、熱可塑性樹脂フィルムを $T_g - 5^{\circ}\text{C}$ から $T_g - 30^{\circ}\text{C}$ で、1~1500時間加熱処理する方

法が提案されている。更に、特開平6-35118号には、 $T_g$ が $90^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ のポリエチレンフィルムを下塗り後、 $50^{\circ}\text{C} \sim T_g$ で0.1~1500時間、加熱処理する方法が提案されている。

【0007】 热可塑性樹脂フィルムを $T_g - 5^{\circ}\text{C}$ から $T_g - 30^{\circ}\text{C}$ で0.1~1500時間加熱処理する方法は、P E Tフィルムやポリエチレンナフタレート(以下P E Nと略称する)フィルムをはじめ、結晶性や半結晶性の熱可塑性樹脂の巻きぐせカールを低減する効果があり、有效地に思われる。ところが、このような比較的の高溫での長時間熱処理はフィルムの品質を著しく損なうという問題がある。

【0008】 つまり、一般に写真感光材料は、プラスチックフィルムなどを基材とし、その表面に接着層、耐電防止層などの各種機能性層や写真感光層などが構成されている。その製造手順としては、通常、広巾で長尺のプラスチックフィルムに、先に述べたような機能性層を塗設し、比較的の大きな巻心に中間製品として巻き取られる。その後、最終の製品形態に断裁され、包装加工されることになる。

【0009】 この中間製品は、可能な限り広巾で長尺であることが、切替時間の短縮や生産性向上の点から有利であり、中間製品の重量はますます増大の方向にある。この結果、巻心部には相当な荷重がかかるているのが実情である。

【0010】 ところで、熱可塑性樹脂フィルムは、その $T_g$ 近傍に加熱されると、急速に彈性率が低下してしまうことは、良く知られている。従って、大きな荷重がかかるている条件下で、熱可塑性樹脂フィルムをその $T_g$ 近傍で長時間加熱処理すると、フィルムはその荷重に耐えられず、シワ、折れ、押されなどのさまざまな写真用支持体として使用に耐えない表面故障が生じてしまうのである。

【0011】  $T_g$ が $90^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ のポリエチレンフィルムを下塗り後、 $50^{\circ}\text{C} \sim T_g$ で0.1~1500時間、加熱処理する方法は、原理的には特開昭51-16358号に記載の方法と全く同じ方法であり、従って、巻きぐせカールを十分に低減するためには、フィルムの $T_g$ 近傍での加熱処理が必要である。例えば、 $T_g$ が $90^{\circ}\text{C}$ のポリエチレンフィルムでは、 $60^{\circ}\text{C}$ 以上で加熱処理しないと十分に効果が得られない。 $T_g$ が $120^{\circ}\text{C}$ のポリエチレンフィルムでは、 $90^{\circ}\text{C}$ 以上で加熱処理しないと十分に効果が得られないのが実情である。従って、フィルムの $T_g$ が高く、非常に高い温度で加熱処理しなくてはならないので、フィルムの品質を著しく損なうという問題に加え、次のような新たな問題が生じる。

【0012】 つまり、一般に写真感光材料は、その常用可能な最高温度は、高々 $50^{\circ}\text{C}$ であり、これより高溫での使用は短時間の場合に限られる。そして、各種機能性層からなる下塗り層の耐熱性も、この常用温度条件を考

(3)

特開平9-230537

4

度して設計されてあるのが普通である。従って、これら下塗り層は、フィルムの巻きガードを十分に低減するための加熱処理に耐えることができます。素材の劣化や分解をはじめ添加物の塗膜表面への移行やブリードアウト、塗膜表面のひび割れなどのさまざまな問題を生じるのである。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】以上説明したように、本発明の目的は、繊維状のフィルム巻き出しの高密度化、繊維巻率の高密度化、繊維状態の小型化などを可能とする優れた機械的強度、寸法安定性を有し、かつ巻き芯を小径化しても巻きガードがつきにくい、捲送不良のない優れた写真用支持体を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、(1)2軸延伸されたポリエチレンフィルムからなる写真用支持体において、該支持体が下引塗布乾燥後乳剤塗布前までに、 $130^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ の温度で2秒以上熱処理されたのちに、 $T_g + 5^{\circ}\text{C}$ 以上 $T_g + 30^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で5秒以上熱処理されることを特徴とする写真用支持体。

(2)前記の写真用支持体において、支持体を室温まで冷却する際に平均冷却速度が $1.00^{\circ}\text{C}/\text{m} \cdot \text{min}$ であることを特徴とする写真用支持体。(3)前記のポリエチレンがエチレン-テレフタル酸エチルユニットを主構成成分とすることを特徴とする写真用支持体、により達成された。

【0015】以下、本発明を詳細に説明する。

【0016】本発明の二軸延伸ポリエチレンフィルムを構成するポリエチレンは、特に限られるものではないが、ジカルボン酸成分とジオール成分を主要な構成成分とするフィルム形態性を有するポリエチレンであることが好ましい。

【0017】主要な構成成分のジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2、6-ナフタレンジカルボン酸、2、7-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルエタンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルオキエーテルジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、フェニルインダンジカルボン酸などを挙げることができる。また、ジオール成分としては、エチレンジリコール、ブロピレンジリコール、アラメチレンジリコール、シクロヘキサンジメタノール、2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブロバン、2、2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)ブロバン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビスフェノールフルオレンジヒドロキシエチルエーテル、ジエチレンジリコール、ネオベンチルグリコール、ハイドロキノン、シクロヘキサンジオール、1、4-シクロヘキサンジメタノールなどを挙げることができる。

10

【0018】これらを主要な構成成分とするポリエチルの中でも透明性、機械的強度、寸法安定性などの点から、ジカルボン酸成分として、テレフタル酸、ジオール成分として、エチレンジリコール及び/又は1、4-シクロヘキサンジメタノールを主要な構成成分とするポリエチレンが好ましい。中でも、ポリエチレンテレフタレートを主要な構成成分とするポリエチレンが特に好ましい。

【0019】ポリエチレンに対してエチレンテレフタレートユニットが70重量%以上含有していると、透明性、機械的強度、寸法安定性などに高密度に優れたフィルムが得られる。

【0020】本発明の二軸延伸ポリエチレンフィルムを構成するポリエチレンは、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、更に他の共重合成分が共重合されても良いし、他のポリエチレンが混合されても良い。これらの例としては、先に挙げたジカルボン酸成分やジオール成分、又はそれらから成るポリエチレンを挙げることができる。

20

【0021】本発明の二軸延伸ポリエチレンフィルムを構成するポリエチレンには、フィルムのデラミネーションを起こし難くするため、スルホネート基を有する芳香族ジカルボン酸又はそのエチル形成性誘導体、ポリオキシアルキレン基を有するジカルボン酸又はそのエチル形成性誘導体、ポリオキシアルキレン基を有するジオールなどを共重合してもよい。

【0022】中でもポリエチレンの重合反応性やフィルムの透明性の点で、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2-ナトリウムスルホテレフタル酸、4-ナトリウムスルホフタル酸、4-ナトリウムスルホキ-2、8-ナフタレンジカルボン酸及びこれらのナトリウムを他の金属(例えはカリウム、リチウムなど)やアンモニウム塩、ホスホリウム塩などを置換した化合物又はそのエチル形成性誘導体、ポリエチレンジリコール、ポリトライメチレンジリコール、ポリエチレンジリコール-ポリプロピレンジリコール共重合体及びこれらとの二端のヒドロキシ基を酸化などしてカルボキシル基とした化合物などが好ましい。この目的で共重合される割合としては、ポリエチレンを構成する二官能性ジカルボン酸を基準として、0、1~10モル%が好ましい。

30

【0023】また、フィルムの耐熱性を向上する目的では、ビスフェノール系化合物、ナフタレン環又はシクロヘキサン環を有する化合物を共重合することができる。これらの共重合割合としては、ポリエチレンを構成する二官能性ジカルボン酸を基準として、1~20モル%が好ましい。

40

【0024】本発明に用いられるポリエチレンには、酸化防止剤が含まれていても良い。特にポリエチレンが、ポリオキシアルキレン基を有する化合物を含む場合に効果が顕著となる。含まれる酸化防止剤はその種類

特開平9-230537

6

(4)

5

につき特に規定ではなく、各種の酸化防止剤を使用することができるが、例えばヒンダートフェノール系化合物、ホスファイト系化合物、チオエーテル系化合物などの酸化防止剤を挙げることができる。中でも透明性の点でヒンダートフェノール系化合物の酸化防止剤が好ましい。

【0025】酸化防止剤の含有量は、通常、ポリエチルに対して0.01~2重量%、好ましくは0.1~0.5%である。酸化防止剤の含有量をこの範囲とすることで、写真感光材料の未発光部の透明度が高くなるいわゆるかぶり現象を防止でき、かつ、フィルムのヘーベスを低く抑えられるので、透明性に優れた写真用支持体が得られる。なお、これらの酸化防止剤は一種を単独で使用しても良いし、二種以上を組合せて使用しても勿論良い。

【0026】本発明の二軸延伸ポリエチルフィルムには、必要に応じて易滑性を付与することもできる。易滑性を手続としては、特に規定はないが、ポリエチルに不活性無機粒子を添加する外部粒子添加方法、ポリエチルの合成分に添加する触媒を抽出させる内部粒子抽出方法、或いは界面活性剤などをフィルム表面に塗布する方法などが一般的である。これらの中でも、抽出する粒子を比較的小さくコントロールできる内部粒子抽出方法が、フィルムの透明性を損なうことなく易滑性を付与できるので好ましい。触媒としては、公知の各種触媒が使用できるが、特にCa、Mnを使用すると高い透明性が得られるので好ましい。これらの触媒は一種でも良いし、二種を併用しても良い。

【0027】本発明の二軸延伸ポリエチルフィルムは、異種のポリエチルからなる多層構成であっても良い。例えば、エチレンテレフタレートユニットを主構成成分とするポリエチルからなる層をA層、他のポリエチルからなる層をB層或いはC層とした場合、A層とB層とからなる二層構成でも良いし、A層/B層/A層、A層/B層/C層、B層/A層/B層又はB層/A層/C層などの三層構成でも良い。更に四層以上の構成も勿論可能であるが、製造設備が複雑になるので实用上あまり好ましくない。A層の厚みは、ポリエチルフィルムの全体の厚みに対し、3.0%以上の厚みであることが好ましく、更に5.0%以上の厚みであることが好ましい。

【0028】B層或いはC層を構成するポリエチルとして、透明性、機械的強度、寸法安定性などの優れたポリエチレンテレフタレート或いは他のホモポリエチル、或いは他の共重合ポリエチルを用いることで、フィルム全体の透明性、機械的強度、寸法安定性などを向上することができる。

【0029】更に、本発明の二軸延伸ポリエチルフィルムが多層構成を有する場合は、上記の酸化防止、易滑性などの機能付与、又は上記以外の各種添加剤の添加は、表面層のみに行えばよいので、フィルムの透明性を高く維持できる。

【0030】本発明のポリエチルフィルムには、更にその両側に他のポリエチルからなる層を構成することにより、フィルム表面へのオリゴマー析出を高めに防止することができる。この時、両側に構成される他のポリエチル（ポリエチルD）からなる層を構成するポリエチルとしては、前述のポリエチルを用いることが好ましい。ポリエチルDのTgは、内層のポリエチルのTgより高いことが好ましい。ポリエチルDのTgは、内層のポリエチルのTgより5°C以上、更に15°C以上高いことが好ましい。また、ポリエチルDからなる層の厚さは、フィルムの吸水性を抑制するため、ある範囲で薄いことが必要であり、0.05~1.0μmが好ましい。

【0031】本発明の二軸延伸ポリエチルフィルムの原材のポリエチルの合成方法は、特に規定があるわけではなく、従来公知のポリエチルの製造方法に従って製造できる。例えば、ジカルボン酸成分をジオール成分と直鎖エチル反応させる直鎖エチル化法、初めにジカルボン酸成分としてジカルキルエチルを用いて、これとジオール成分とでエチル交換反応させ、これを減圧下で加熱して余剰のジオール成分を除去することにより直鎖させるエチル交換法を用いることができる。この際、必要に応じてステル交換触媒或いは重合反応触媒を用い、或いは耐熱安定剤を添加することができる。また、台成時の各過程で着色防止剤、酸化防止剤、結晶剤、すべり剤、安定剤、プロッキング剤、紫外線吸収剤、粘度調節剤、消泡剤、透明化剤、導電防止剤、DHA調節剤、染料、顔料などを添加させてもよい。

【0032】本発明の二軸延伸ポリエチルフィルムのガラス転移温度（以下Tg）は、60°C以上が好ましい。Tgは示差走査熱量計で測定するところのベースラインが偏倚し始める温度と、新たにベースラインに戻る温度との平均値として求められる。Tgがこの値以下であると、如何に本発明の熱処理を施したとしても、現状処理後の乾燥工程でのフィルムの変形が起り、現状処理後の巻きくせカールがつき易い感光材料となってしまふ。

【0033】次に、本発明のポリエチルフィルムの製造方法について説明する。

【0034】未延伸シートを得る方法及び綫方向に一軸延伸する方法は、従来公知の方法で行うことができる。例えば、原材のポリエチルをペレット状に成型し、熱風乾燥又は真空乾燥した後、溶融押出し、Tダイヤよりシート状に押出し、静電印加法などにより冷却ドラムに巻き着せ、冷却固化させ、未延伸シートを得る。次いで、得られた未延伸シートを複数のロール群及び/又は赤外線ヒーターなどの加熱装置を介してポリエチルのTgからTg+100°Cの範囲内に加熱し、一段又は多段階延伸する方法である。延伸倍率は、通常2、5倍~50倍の範囲で、続く構成が可能な範囲とする必要があ

(5)

特開平9-230537

8

る。シートが多層構成の場合の延伸温度の設定は各構成層のポリエチレンのT<sub>g</sub>のなかで最も高いT<sub>g</sub>を基準にすることが好ましい。

【0035】この際、ポリエチレンを構成する場合も、従来公知の方法でよい。例えば、複数の押出機及びフィードブロッカ式ダイ或いはマルチマニフォールドダイによる共押出法、複数層を構成する单層フィルム又は複数フィルム上に複数層を構成するその他の構造を押出機から溶融押出し、冷却ドラム上で冷却固化させる押出ラミネート法、構造体を構成する单層フィルム又は複数フィルムを必要に応じてアンカー剤や接着剤を介して積層するトライラミネート法などが挙げられる。中でも、製造工程が少なくすみ、且つ簡便の接着性が良好な共押出法が好ましい。

【0036】次に、上記の様にして得られた紙方向に一輪延伸されたポリエチレンフィルムを、T<sub>g</sub>～融点(以下T<sub>m</sub>)～200°Cの温度範囲内で、横延伸し、次いで熱固定する。横延伸倍率は通常3～6倍であり、また、紙、横延伸倍率の比は、得られた二輪延伸フィルムの物性を測定し、好ましい特性を有するように適宜調整する。本発明の場合、手巾方向の伸縮率が長手方向の伸縮率により大きくなるようにする。使用目的に応じて変化させてでもよい。この際、2つ以上に分割された延伸領域で温度差を1～50°Cの範囲で順次昇温しながら横延伸すると、手巾方向の物性の分布が低減できまし、更に横延伸後、フィルムは、その最終横延伸温度以下でT<sub>g</sub>～40°C以上の範囲に0.1～5分間保持すると手巾方向の物性の分布が更に低減でき好ましい。

【0037】熱固定は、その最終横延伸温度より高温で、T<sub>m</sub>～200°C以下の温度範囲内で通常0.5～30.0秒間熱固定する。この際、2つ以上に分割された領域で温度差を1～100°Cの範囲で順次昇温しながら熱固定することが好ましい。

【0038】熱固定されたフィルムは通常T<sub>m</sub>以下まで冷却され、フィルム両端のクリップ把持部分をカットし巻き取られる。この際、最終熱固定温度以下、T<sub>g</sub>以上の温度範囲内で、手巾方向及び/又は長手方向に、1～10%過熱処理することが好ましい。また、冷却は、最終熱固定温度からT<sub>g</sub>までを、毎秒100°C以下の冷却速度で冷却することが好ましい。冷却、過熱処理する手段は特に限定ではなく、従来公知の手段で行えるが、特に複数の温度領域で順次冷却しながら、これらの処理を行うことが、フィルムの寸法安定性向上の点で好ましい。なお、冷却速度は、最終熱固定温度をT<sub>1</sub>、フィルムが最終熱固定温度からT<sub>g</sub>に達するまでの時間をT<sub>1</sub>としたとき、(T<sub>1</sub>−T<sub>g</sub>)/1で求めた値である。

【0039】これら熱固定条件、冷却、過熱処理条件のより適切な条件は、フィルムを構成するポリエチレンにより異なるので、得られた二輪延伸フィルムの物性を測定し、好ましい特性を有するように適宜調整することに

より決定すればよい。

【0040】また、上記フィルム製造に際し、延伸の前及び/又は後で荷物防止層、易滑性層、接着層、パリア層などの機能性層を塗設してもよい。この際、コロナ放電処理、蒸気処理などの各種表面処理を必要に応じて施すことができる。更に、強度を向上させる目的で、多段延伸、再延伸、再横延伸、横・縦延伸など公知の延伸フィルムに用いられる延伸を行うこともできる。勿論カットされたフィルム両端のクリップ把持部分は、粉碎処理された後、或いは必要に応じて造粒処理や乾燥、再結合などの処理を行った後、同じ品種のフィルム用原料として又は異なる品種のフィルム用原料として再利用してもよい。

【0041】以上のようにして得られた二輪延伸ポリエチレンフィルムは、また巻くせが付くやすい性質なので、本発明では、フィルムを、下記方法で求められるT<sub>g</sub>より高温で熱処理を施す。

【0042】 $\times$ ガラス転移温度T<sub>g</sub>のフィルム1.0mgを、毎分300ccの差熱気流中、300°Cで溶融し、直ちに液体浴槽中で急速する。この急冷サンプルを示差熱量計(理学電機社製、DSC 8230型)にセットし、毎分190ccの窒素気流中、毎分110°Cの昇温速度で昇温し、T<sub>g</sub>及び結晶化温度(以下T<sub>c</sub>)を検出する。T<sub>g</sub>はベースラインが偏移し始める温度と、新たにベースラインに戻る温度との平均値の温度である。なお、測定期間温度は、測定されるT<sub>g</sub>より50°C以上の低い温度とする。

【0043】熱処理温度がT<sub>g</sub>以下の低い温度の場合、巻くせカールの低減効果を得るには非常に長い時間が必要であり連続的に製造することができない。しかし、T<sub>g</sub>以上の高い熱処理温度の場合、巻くせカールの低減効果を得ることはできないと信じられてきた。しかしながら、本発明者が検討した結果、T<sub>g</sub>以上の温度であっても、ある特定の温度範囲で、ある時間処理することにより、即ち、130°C±20°Cの範囲で2秒以上の前熱処理を行った後、T<sub>g</sub>+5°C以上T<sub>g</sub>+30°C以下の温度範囲で5秒以上後熱処理を行うことにより、非常に高い巻くせカールの低減効果を得ることができることを発見したのである。

【0044】より好ましい温度範囲はT<sub>g</sub>+8°C以上、T<sub>g</sub>+25°C以下である。フィルムが多層構成の場合、実質的にフィルムの剛性を担っている層を構成するポリエチレンの中で最も高いT<sub>g</sub>を基準とする。

【0045】130°C±20°Cの前熱処理時間は、フィルムが加熱されるに十分な時間であればよく、通常2秒以上あり、T<sub>g</sub>+5°C以上T<sub>g</sub>+30°C以下の後熱処理は5秒以上の処理時間が必要であるが、この後熱処理による巻くせカールの低減効果は8分程度で飽和してしまう。連続的に製造する点からこのような熱処理時間は短いほうがよいので、熱処理時間は10分未満がよ

16

20

30

30

46

50

特開平 9-230537

(6)

10

り好みしい。

【0046】本発明の熱処理を施す方法は、特に固定されないが、本発明では従来の巻くせカール低減方法に比べ遙かに短い時間で熱処理することにより巻くせカール低減効果が得られるところに特徴があるので、例えばフィルムを巻き戻すにも重ねた状態やロール状に巻かれた状態で熱処理してもフィルムは焼灼一に加熱されないので本発明の効果が得られにくい。従って、なるべく短時間で均一にフィルムの加熱が行える方法が好みしい。この様な方法としては、例えば、フィルムの両面をビンやクリップで把持して搬送したり、複数のロール群によるロール搬送や空気をフィルムに吹付けて浮揚させるエア-搬送などによりフィルムを連続的に搬送させておき、複数のスリットから加熱空気をフィルム面の片面或いは両面に吹き付ける方法、赤外線ヒーターなどによる輻射熱を利用する方法、加熱した複数のロールと接触させる方法などを単純又は複数組合合わせて熱処理する方法が挙げられる。

【0047】また、熱処理温度はフィルムの  $T_g$  以上であるから、一方に巻かれた状態で熱処理するとその巻状態の癖が付いてしまう。従って、フィルムを平坦な状態に保持して熱処理を行うことが好みしいが、必要に応じ最終的に写真感光材料としたときに写真乳剤層とのカーラーバランスがとれるように、フィルムに、接触させる熱ロールなどの径を調整したり、エア-搬送で適度な曲面を通過させるなどして、適度な巻状態の癖をつけておくこともできる。

【0048】フィルムを平坦な状態に保持する方法は、特に固定はないが、例えば上述したビンやクリップによる搬送方法、エア-搬送方法、ロール搬送方法などが挙げられる。ロール搬送方法はロールにフィルムがある巻き戻しを持って搬送されるので完全には平坦ではないが、フィルムはその裏表が交互にロールに接触しフィルムの巻き方向が一方向とはならないので、実質的にフィルムは平坦と見なすことができる。

【0049】以上の様な熱処理を施す工程は、フィルム製造から最終製品に断裁、包装されるまでの間の何れの工程でもよいが、熱処理が施されたフィルムは、その後フィルムがその  $T_g$  以上の温度で 30 分以上熱せられるその効果が薄れてしまう。特に  $T_c$  以上では非常に短時間でその効果が消失してしまうので注意が必要である。勿論一旦効果が消失しても、もう一度本発明の熱処理を施すことで、もとの巻くせカールの低減効果が得られる。

【0050】熱処理は一段階で行っても良いし、温度差を付けて 2ゾーン以上に分けて行っても良い。また、フィルム表面に接着層、導電性層、導滑性層、避気記録層などの各種の機能性層（いわゆる下引き層）を塗布、乾燥した後、引続き本発明の熱処理を行なうことが好みしい。

【0051】この場合も、乾燥温度を罰則して、或いは必要な加熱設備を追加することにより熱処理することができ、新たに搬送装置を設置する必要がなく、製造工程上非常に有利である。

【0052】このようにして得られた熱処理ベースは、 $T_g$  以上であるのでこれを室温まで冷却する必要がある。この時の冷却は、平面性を得るために速ければ速い方がよいが、好みしくは  $1000^{\circ}\text{C}/\text{m}$  以下、少なくとも  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  以上である。

【0053】以上のようにして熱処理され巻曲まで冷却されたフィルムは、巻き戻され、次工程に送られるまでの間、保管される。この際、フィルムの水分率をり、1%以上に調節することにより、ここでの巻くせを防止することができ好きしい。フィルムの含水率は、微量水分計（例えば三澤化成株式会社製CA-105型）を用いて、乾燥温度  $150^{\circ}\text{C}$  で測定して求めた値である。

【0054】以上のようにして得られたフィルムは十分に巻くせカールが付き難くなっているが、必要により更に従来から知られている巻くせカールの低減処理を行っても良い。例えば、特開昭 1-16358 号特開平 6-35118 号に記載の方法である。この際、フィルム中の含水率をり、1%以上 3%以下に調節した状態とすると熱処理効果が加速され、高温化の低い温度で熱処理しても巻くせの付きにくいフィルムが得られるのが好きしい。

この様な熱処理をする場合、処理時間が長いので、フィルム同志が重なった状態で熱処理する必要があり、フィルム同志が重なった状態で熱処理する必要がある。例えば、フィルムの端部や中央部の任意の場所に部分的に或いは全長に渡ってエンボス加工、端部を折り曲げる加工、部分的にフィルムの厚みを厚くするなどの方法、巻き取りの際、紙などの吸湿性のよい物質をフィルムとフィルムの間に挟み込む方法、更にフィルム表面に、マット剤、ワックス、界面活性剤、粘性などの粒子などの剥離剤としての効果が期待できる添加物の含有層或いは熱処理温度以上の  $T_g$  を折つボリマーや熱可塑性を示さないポリマーからなる層などを設ける方法などが挙げられる。中でもエンボス加工を施す方法が最も簡単でかつ確実であり好きしい。勿論これらの方方法を複数組合合わせてもよい。このような目的では、エンボス加工は通常  $100\text{~}1000\text{ }\mu\text{m}$  の凸凹ができるように加工するのが好きしい。

【0055】巻き取るコアは特に規定されないが、フィルムが巻かれてからなる層などを起こさない強度を備え、かつ熱処理に耐えられればよい。これらの例としては紙ロール、樹脂ロール、樹脂含浸紙ロール、樹脂強化樹脂ロール、漆付金属ロール、メッシュロール、セラミックコーティングロールなどが挙げられる。コア径は、あまり小さすぎるほど巻心部にしわなどが発生しやすいのである程度大きい方が好きしく、通常  $75\text{ mm}$  以上、更に  $200\text{ mm}$  以上が好きしい。

【0056】巻き取られたフィルムロールのロール径は、あまり大きすぎると均一な処理が難しくなるので、ある程度小さい方が好ましく、通常1000mm以下、更に850mm以下が好ましい。

〔0057〕また、適度な水分を含ませたフィルムを加热処理する場合、フィルムロールを水蒸気バリアー性の素材で、包むことが好ましい。水蒸気バリアー性の素材としては、特に限定ではなく、加热処理温度に耐えられるはよい。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチルなどの各種フィルムや金箔蒸着したフィルムなど。

【0058】次に、写真感光材料を形成する方法について説明する。

【0059】一概に、疊水性のポリマー/フィルムを写真用支持体として使用する場合、ポリマーフィルムに親水性の写真乳剤層を直接接着しても必要な接着力は得られない。そこで通常ポリマー/フィルムには表面処理が必要である。このような目的の表面処理としてはコロナ放電処理、紫外線処理、グロー放電処理、プラズマ処理、火炎処理などの表面活性化処理の方法やレジン処理、フッノール類処理、アルカリ処理、アミン処理、トリアクリロアルdehydeなどのエッチング処理の方法、更に一層又は二層以上の接着層を構成する方法などが挙げられる。これらの方法は個別でもよいし併用してもよい。

【9060】接着部を腐蝕する方法において用いることのできる素材は原則的に規定されないが、例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコイン酸、無水マレイン酸、を出发原剤とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、ポリエチテル、ポリスチレン、ポリウレタン、エポキシ樹脂、グラフト化セラゼン、ニトロセルロースなどこれらの中合物などを挙げることができる。これら接着層中には界面活性剤、着色防腐剤、アンチハーチューション剤、クロスオーバーカット剤、着色染料、顔料、増粘剤、塗布剤、カブリ防止剤、硬化防止剤、紫外線吸収剤、紫外線遮断剤、エッチング処理剤、犠牲性、マット剤などの各種添加剤を二種以上含有していよいよ。

【0061】これら接着層などを接着する方法は特に限  
定はなく、従来から知られている各種の方法を用いるこ  
とができる。例えはボリエスチルフィルムの二軸配向完了  
前や二軸配向完了後に、エアーナイフコーテー、ディ  
スペンサー、カーテンコーテー、ワイヤーバーコーテー、  
グラビアコーテー、エクストルージョンコーテーなど  
のコーティング方法や、ボリエスチルフィルムの溶融  
状態時に共押出いやラミネートする方法などが挙げられ

〔0062〕下引題を含むする際には、支持体表面を、  
良品処理（特公昭34-11031号、特公昭38-2  
2148号、特公昭40-2276号、特公昭41-1  
3423号、特公昭44-5116号記載）化粧の機械

の粗面化処理（特公昭47-19068号、特公昭55-5104号記載）、コロナ放電処理（特公昭39-12838号、特開昭47-19824号、特開昭48-28067号記載）、火災処理（特公昭40-12384号、特開昭48-85126号記載）、紫外線処理（特公昭36-18915号、特公昭37-14493号、特公昭43-2603号、特公昭43-2604号、特公昭52-25726号記載）、高湿処理（特公昭49-10687号記載）、グロー放電（特公昭37-17682号記載）、更には、活性フライマ処理、レーザー処理などが挙げられる。これらの処理により特公昭57-4877号記載のように、支持体表面と水との接触角を58°以下にする事が好ましい。

【0063】下り処理は、単層の場合でも構わないが、より機能性を求める着着力を高めるためには、重層法であることが望ましい。

【0064】重複法で下引第1層は、支持体に良くくっつく層であることが好ましく、素材としては、メタクリル酸、アクリル酸、等の不飽和カルボン酸若しくはそのエチル、ステレン、等の共聚樹脂ノマーから得られる重合体若しくは、共重合体、水分散系のポリエステル、ポリウレタン、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂などが挙げられる。

〔0065〕本発明の下引層に用いる合成樹脂のモノマーとしては、ステレンやその誘導体、不飽和カルボン酸、例えばメタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、そのエステル類、例えばアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート（アルキル基としてはメチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-ブチル基、2-エチルヘキシル基、

シゴロヘキル基、フェニル基、ベンジル基、フェニルエチル基等)；2-ヒドロキシカルボアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシ基含有モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-メチルアクリルアミン、N-メチロールメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミン、N、N-ジメチロールアクリルアミド、N-メチルキシメチルアクリルアミド等のアミド基含有モノマー；N、N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジエチルアミノメタクリレート等のアミノ基含有モノマー；グリシンアルキルアミド、グリシンメタクリレート等のエポキシ基含有モノマー；アクリル酸、メタクリル酸の塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩）等のカルボキシル基又はその塩を含有するモノマー；ステレンスルホン酸、ビニルスルホン酸及びそれらの塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩）等のスルホン酸基又はその塩を含有するモノマー；イタコン酸、マレイン酸、マーブル酸の塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩）等のカルボン酸基又はその塩を含有するモノマー；

塩)等のカルボキシル基又はその塩を含有するモノマー; 無水マレイン酸、無水イタコン酸等の環状無水物を含有するモノマー; ピニルイソシアネート、アリルイソシアネート、ピニルメチルエーテル、ピニルエチルエーテル、アクリロトリル、酢酸ビニル等が挙げられる。上述のモノマーは、1種若しくは2種以上を用いて共重合させることができる。

【0066】本発明の下引用合剤としては、ゴム状物質を用いても良い。ゴム状物質としては、一般にピニル単量体-ジオレフィンからなるが、ピニル単量体としては、ステレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、酢酸ビニル等が好ましく用いられ、ジオレフィンとしては、ブタジエン、イソブレン、クロロブレンが好ましく用いられる。これらの成分に加え不飽和カルボン酸としてアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、若しくはこれらのアルキルエチル、アクリロレン、メタクロレン、アクリル酸グリシル、メタクリル酸グリシル、アクリル酸-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-ヒドロキシエチル、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、ピニルイソシアネート、アリルイソシアネート等の架橋可能な成分を加えると良い。

【0067】ジオレフィンの含有量としては、10～60重量%が好ましい。

【0068】市販されていて入手し易いという点で好ましい重合体としては、ステレン-ブタジエン、ステレン-イソブレン、ステレン-クロロブレン、メチルメタクリレート-ブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン等を挙げることができる。

【0069】これらの重合方法としては、例えば、乳化重合法、溶液重合法、塊状重合法、懸滴重合法、放射線重合法等が挙げられる。

【0070】溶液重合法では、溶媒中で適当な濃度の単量体の混合物(通常、溶剤に対して40重量%以下、好ましくは10～25重量%の混合物)を開始剤の存在下で約10～20℃、好ましくは30～120℃の温度で、約0.5～4.8時間、好ましくは2～20時間重合を行うこと得られる。

【0071】開始剤としては、重合溶媒に可溶なものならばよく、例えば、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、過酸化ジ第3ブチル等の有機溶媒系開始剤、過硫酸アンモニウム(APS)、過硫酸カリウム、2, 2'-アゾビス-(2-アミジノプロパン)-ハイドロクロライド等の水溶性開始剤、またこれらとFe<sup>2+</sup>塩や亜硫酸水素ナトリウム等の還元剤を組み合わせたレドックス系重合開始剤等を挙げることができる。

【0072】溶媒としては、単量体の混合物を溶解するものであればよく、例えば、水、メタノール、エタノ

ル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、若しくは、これらの2種以上の混溶媒等を挙げることができる。

【0073】重合終了後、生成した共重合体を溶かさない媒質中に反応混合物を注ぎこみ、生成物を沈降させ、ついで乾燥することにより未反応混合物を分離除去することができる。

【0074】乳化重合法では、水を分散媒とし、水に対して10～50重量%のモノマーとモノマーに対して0.05～5重量%の重合開始剤、0.1～20重量%の分散剤を用い、約30～100℃、好ましくは60～90℃で3～8時間攪拌下重合させることによって得られる、モノマーの濃度、開始剤量、反応温度、時間等は幅広くかつ容易に変更できる。

【0075】懸滴法としては、水溶性過酸化物(例えば過酸化カリウム、過硫酸アンモニウム等)、水溶性アノニオニン界面活性剤、水溶性ポリマー等が挙げられる。このようにして懸滴される重合体の分子量は、用いられる用途によって決まることはできないが、通常、ポリスチレン若しくはポリエチレンオキシド換算で約500～5,000,000、好ましくは1,000～500,000である。

【0076】分散剤としてはアノニオニン界面活性剤、ノニオニン界面活性剤、水溶性ポリマー等が挙げられる。このようにして懸滴される重合体の分子量は、用いられる用途によって決まることはできないが、通常、ポリスチレン若しくはポリエチレンオキシド換算で約500～5,000,000、好ましくは1,000～500,000である。

【0077】疎水性ポリマーの合成法に関しては、米国特許2,852,386号、同2,853,457号、同3,411,911号、同3,411,912号、同4,197,127号、ベルギー特許688,882号、同691,360号、同712,823号、特公昭54-5331号、特開昭60-18540号、同55-1-130217号、同58-137831号、同55-5-60240号などに詳しく述べられている。

【0078】疎水性ポリマーの平均粒径は、0.01～2.0μmのものであれば何れも好ましく、0.05～0.8μmが特に好ましく使用することができる。

【0079】疎水性ポリマーは、有機溶剤中に重合される場合には、更に水に分散させて懸滴に引くことにより溶剤を水に置換することにより使用することができる本発明に用いること出来る水分散性ポリエスチルとしては、多塩基酸又はそのエスチル形成性試験導体とスルホン酸基を有するジカルボン酸及び/又はそのエスチル形成性試験導体とポリオール又はそのエスチル形成性試験導体との結合反応により得られる実質的に線状のポリマーである。このポリマーの多塩基酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、無水フタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、アゼビン酸、セバシン酸、トリメリット

(10)

特開平9-230537

18

(2) 水洗水再生装置(化剤及び装置):特開平6-2503  
52号 (3) 貨「0011」～(8) 貨「0058」  
(3) 酸液処理方法:特開平2-64638号388  
(2) 貨左下欄～391 (5) 貨左下欄  
(4) 現像浴と定着浴の間のリンス浴:特開平4-31  
3749号 (18) 貨「0054」～(21) 貨「00  
65」  
(5) 水洗充方法:特開平1-281446号250  
(2) 貨左下欄～右下欄

(6) 外気温度湿度検出して自動処理機の乾燥膜を制御する方法:特開平1-315745号496 (2) 貨右  
下欄～501 (7) 貨右下欄及び特開平2-10805  
1号588 (2) 貨左下欄～589 (3) 貨左下欄  
(7) 定着液の循環回収方法:特開平6-27623号  
報 (4) 貨「0012」～(7) 貨「0071」

本発明に用いられる写真感光材料のハログン化銀乳剤中のハログン化銀のハログン構成は特に制限はないが、銀充量を少なくて処理する場合や過度処理を行う場合は、純塩化銀、60モル%以上の塩化銀を含む塩化銀、60モル%以上の塩化銀を含む塩化銀の組成からなるハログン化銀乳剤を用いるのが好ましい。

【0097】ハログン化銀の平均粒子サイズは1.2μm以下であることが好ましく、特に0.8～0.1μmが好ましい。平均粒径とは、写真科学の分野の専門家には常用されており、容易に理解される用語である。粒径とは、粒子が球状又は球に近づいた粒の場合は粒子直径を意味する。粒子が立方体である場合には球に換算し、その球の直径を粒径とする。平均粒径を求める方法の詳細については、ミース、ジームス:ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィックプロセス (C. E. Mees & T. H. James著: *The theory of the photographic process*), 第3版, 36～43頁 (1966年(マクミラン「Macmillan」社刊)) を参照すればよい。

【0098】ハログン化銀粒子の形状には制限はないが、平板状、球状、立方体状、4面体状、正八面体状その他の形状でもよい。又、粒子サイズ分布は狭い方が好ましく、特に平均粒子サイズの±4.0%の粒子サイズ域内に全粒子数の9.0%をましくは9.5%が入るようないわゆる单分散乳剤が好ましい。

【0099】また物理的成時や化学熱成時に亜鉛、鉛、タリウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、パラジウム、プラチナ等の金属塩等を共存させることができる。高密度特性を得るためにイリジウムを1.0%から10.0%モル/Agのモルの範囲でドープせることは、ハログン化銀乳剤においてしばしば用いられる。本発明においては、硬膜乳剤を得るためにロジウム、ルテニウム、オスミウム及び/又はレニウムをハログン化銀1モルあたり10.0%モルから10.0%モルの範囲でド

ープさせることが好ましい。

【0100】ハログン化銀乳剤及びその調製方法について、詳しくはリサーチ・ディスクロージャー (Research Disclosure) 176号17643、22～23頁 (1978年12月) に記載若しくは引用された文献に記載されている。

【0101】ハログン化銀乳剤は化学増感されても、されなくともよい。化学増感の方法としては硫黄増感、セレン増感、タルル増感、過元増感及び貴金属増感が知られており、これらの何れをも単独で用いても又併用してもよい。

【0102】本発明に用いられる感光材料には、感光材料の製造工程、保存中或いは写真処理中のカブリを防止し、或いは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。

【0103】本発明に係る写真乳剤の結合剤又は保護コロイドとしてはゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。例えばゼラチン導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ナトリウム、凝膠誘導体などの総説導体; ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分セターポリマー、ポリ-N-ビニルビロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリラミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルビラゾール等の單一或いは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

【0104】ゼラチンとしては灰石処理ゼラチンの他、融解ゼラチンを用いてもよく、ゼラチン加水分解物、ゼラチン酵素分解物も用いることができる。

【0105】本発明の写真乳剤には、寸法安定性の改良などの目的で水不溶又は親水性合成ポリマーの分散物を含むことができる。例えばアルキル(メタ)アクリレート、アルコキシアクリル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリラミド、ビニルエスチル(例えは酢酸ビニル)、アクリロニトリル、オレフィン、ステレンなどの単独若しくは組合せ、又はこれらとアクリル酸、メタクリル酸、α, β-不飽和ジカルボン酸、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、スルホアルキル(メタ)アクリレート、ステレンスルホン酸等の組合せを主重合成分とするポリマーを用いることができる。

【0106】本発明の写真乳剤及び非感光性の親水性コロイド層には無機又は有機の硬膜剤を、セラチン等の親水性コロイドの架橋剤として添加される。これらの硬膜剤はリサーチ・ディスクロージャー (Research Disclosure) 176号17643 (1978年12月発行) 第26頁のA～C項に記載されてい

17

50

(11)

19

る。

【0107】本発明に用いられる感光材料には、その他の種々の添加剤が用いられる。例えば、減感剤、可塑剤、滑り剤、現像促進剤、オイルなどが挙げられる。

【0108】本発明においては、下記に記載された化合物をハログン化銀写真感光材料の構成層中に含有させることが好ましい。

【0109】(1) 薬剤の固体分散微粒子体: 特開平7-5-2629号公報 (3) 頁 [0017] ~ (16) 頁

[0042] 記載の化合物

(2) 膜基を有する化合物: 特開昭62-237445号公報292(8) 頁左下欄1行目 ~ 309(2)

5) 銀膏下韻3行目記載の化合物

(3) 酸性ポリマー: 特開平6-186659号公報 (10) 頁 [0036] ~ (17) 頁 [0062] 記載の化合物

(4) 増感色素: 特開平5-224330号公報 (3) 頁 [0017] ~ (13) 頁 [0040] 記載の化合物: 特開平6-194771号公報 (11) 頁 [0042] ~ (22) 頁 [0094] 記載の化合物: 特開平6-242533号公報 (2) 頁 [0015] ~ (8) 頁 [0034] 記載の化合物: 特開平6-337492号公報 (3) 頁 [0012] ~ (34) 頁 [0056] 記載の化合物: 特開平6-337494号公報 (4) 頁 [0013] ~ (14) 頁 [0039] 記載の化合物 \*

【0110】

添加剤	RD-17643	RD-18716	RD-308119			
	頁	分類	頁	分類	頁	分類
化学増感剤	2 3	III	6 4 8	吉上	9 9 6	III
増感色素	2 3	IV	6 4 8 ~ 6 4 9		9 9 6 ~ 8	IV
減感色素	2 3	IV			9 9 8	B
染料	2 5 ~ 2 6	VIII	6 4 9 ~ 6 5 0		1 0 0 3	VIII
現像促進剤	2 9	XII	6 4 8	吉上		
カブリ抑制剤・安定剤						
スベリ剤	2 4	IV	6 4 9	吉上	1 0 0 6 ~ 7	VI
増白剤	2 4	V			9 9 8	V
保護剤	2 6	X	6 5 1	左	1 0 0 4 ~ 5	X
界面活性剤	2 6 ~ 7	XI	6 5 0	吉	1 0 0 5 ~ 6	XI
着色防止剤	2 7	XII	6 5 0	吉	1 0 0 6 ~ 7	XIII
可塑剤	2 7	XII	6 5 0	吉	1 0 0 6	XII
マット剤	2 8	XVI	6 5 0	吉	1 0 0 8 ~ 9	XVI
バインダー	2 6	XXII			1 0 0 3 ~ 4	IX

【0111】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に詳述する。

【0112】以下の実施例において、作製したポリエステルを以下のように密度、ガラス転移温度及び融点、フィルムヘアズ、フィルムの表面硬度、固有粘度、弾性率及び破断強度、熱収縮率、吸湿影響係数、各評価ランクは下記により求められたものである。

50 c 及び融点 Tm

(11) 特開平9-230537

29

\* (5) 増感剤: 特開平6-347938号公報 (3) 頁 [0011] ~ (16) 頁 [0066] 記載の化合物

(6) ヒドラジン誘導体: 特開平7-114126号公報 (23) 頁 [0111] ~ (32) 頁 [0157] 記載の化合物

(7) 造核促進剤: 特開平7-114126号公報 (3) 頁 [0168] ~ (36) 頁 [0169] 記載の化合物

(8) テラブリウム化合物: 特開平6-208188号公報 (8) 頁 [0059] ~ (10) 頁 [0067] 記載の化合物

(9) ピリジニウム化合物: 特開平7-110556号公報 (5) 頁 [0028] ~ (29) 頁 [0068] 記載の化合物

(10) レドックス化合物: 特開平4-245243号公報235(7) 頁 ~ 250(22) 頁記載の化合物

前述の添加剤及びその他の公知の添加剤については、例えばリサーチ・ディスクロージャー (RD) No. 17 20 6 4 3 (1978年12月)、同No. 1 8 7 1 6 (1 9 7 9 年 1 月) 及び同No. 3 0 8 1 1 9 (1989年12月) に記載された化合物が挙げられる。これら三つのリサーチ・ディスクロージャーに示されている化合物類と記載箇所を次表に掲載した。

【0113】(1) 密度

2.3 °C, 5.5%RHで8時間調湿したフィルムを、2.5 ± 0.5 °Cに保持された密度匀配管 (ホールプタン-四塩化炭素系) に投入し、2.4時間後、フィルム位置の目盛りを読み取る。同時に標準球の位置の目盛りも読み取り検量線を作成し密度を求める。単位は g/cm<sup>3</sup> である。

【0114】(2) ガラス転移温度 Tg、結晶化温度 T

フィルム或いはペレット 100 mg を、毎分 300 cc の窒素気流中、30.0°C で溶融し、直ちに液体窒素中で急冷する。この急冷サンプルを示差定容型熱収量計（理学器械社製、DSC 8230 型）にセットし、毎分 100 cc の窒素気流中、毎分 1.0°C の昇温速度で昇温し、T<sub>g</sub>、T<sub>c</sub> 及び T<sub>m</sub> を検出する。T<sub>g</sub> はベースラインが偏倚し始める温度と、新たにベースラインに戻る温度との平均値、T<sub>c</sub> はその吸热ピークのピーク温度、T<sub>m</sub> はその吸热ピークの吸热強度とした。なお、測定開始温度は、測定される T<sub>g</sub> より 5.0°C 以上低い温度とする。

## 【0115】(3) 固有粘度

フィルム或いはペレットを、フェノールと 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの混合浴媒（比重比 6.0/4.0）に溶かし、温度 0.2 g/d 1.0, 0.6 g/d 1.0, 1.0 g/d 1.0 の溶液を作製し、ウエーロード型粘度計により、20.0°C で、それぞれの濃度 (C) における粘度 ( $\eta_{sp}/C$ ) を求め、 $\eta_{sp}/C$  に対してプロットし、得られた直線を粘度ゼロに補外して

## 【0116】

## 【数1】

$$\text{固有粘度 } (\eta) = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C)$$

## 【0117】を求める。単位は、d 1/g で示される。

【0118】次に、ここで用いるフィルムの製造方法について、まとめて説明する。

【0119】以下のようにして、ポリエチル A を準備した。

【0120】(ポリエチル A) テレフタル酸ジメチル 100 重量部、エチレングリコール 65 重量部にエスチル交換触媒として酢酸マグネシウム水和物 0.5 重量部 30

\* 部を添加し、常法に従ってエスチル交換反応を行った。得られた生成物に、三酸化アンチモン 0.05 重量部、リン酸トリメチルエステル 0.03 重量部を添加した。次いで、徐々に昇温、減圧にし、280°C、0.5 mm Hg で重合を行い、固有粘度 0.65 g、T<sub>g</sub> 76°C、T<sub>c</sub> 125°C、T<sub>m</sub> 260°C のポリエチルを得た。

【0121】(フィルム 1-1 ～ 1-22) ポリエチル A を用いて、150°C で 8 時間、真空乾燥した後、押出機を用いて、285°C で溶融押出し、T ダイから層状押出し、30°C の冷却ドラム上に静電印加しながら密着させ、冷却固化させ 2 層構成の積層未延伸シートを得た。この未延伸シートをロール式強延伸機を用いて、95°C で横方向に 3.3 倍延伸した。

【0122】得られた一軸延伸フィルムをテンダー式強延伸機を用いて、第一延伸ゾーン 100°C の絶縁延伸倍率の 5.0% 延伸し、更に第二延伸ゾーン 115°C の絶縁延伸倍率 3.3 倍となるように延伸した。次いで、70°C で 2 秒間熱処理し、更に第一熱固定ゾーン 150°C で 5 秒間熱固定し、第二熱固定ゾーン 230°C で 1.5 秒間 20 約 3% 横方向にトーピンをかけながら熱固定した。これを室温まで冷却した。

【0123】(下引層の後段) 上記のフィルムを用いて、以下のようにして下引処理した。

【0124】支持体の両面に 3 W/(m<sup>2</sup> · m · n) のコロナ放電処理を施し、支持体の A 面に下引加工液 A-1 を乾燥膜厚り 8 ミクロンになるように塗布して下引層 A-1 を形成し、また支持体の他方の面である B 面に下引加工液 B-1 を乾燥膜厚り 8 ミクロンになるようにして下引層 B-1 を形成した。

## 【0125】

## (下引塗布液)

## (下引塗布液 A-1)

ブチラクリレート 30 重量%、t-ブチルアクリレート 20 重量%、

ステレン 25 重量% 及び 2-ヒドロキシエチルアクリレート 25 重量%

の共重合体ラテックス液 (固形分 30%) 27.0 g

## 化合物 (UL-1)

0.6 g

## ヘキサメチレン-1, 6-ビス (エチレン尿素)

0.8 g

## 水で仕上げる

1000 ml

## (下引塗布液 B-1)

ブチラクリレート 40 重量%、ステレン 20 重量% 及び

グリシジルアクリレート 40 重量% の共重合体ラテックス液

(固形分 30%) 27.0 g

## 化合物 (UL-1)

0.6 g

## ヘキサメチレン-1, 6-ビス (エチレン尿素)

0.8 g

## 水で仕上げる

1000 ml

更に、下引層 A-1 及び下引層 B-1 の上に 8 W/(m<sup>2</sup> · m · n) のコロナ放電を施し、下引層 A-1 の上には、下引塗布液 A-2 を乾燥膜厚 0.1 mm になるよう塗布して下引層 A-2 を形成し、下引層 B-1 の上に※

## (塗布液 A-2)

※は、下引塗布液 B-2 が乾燥膜厚 0.0 mm になるよう塗布して導電防止機能を持つ層 B-2 を形成した。

## 【0126】

(13)

特開平9-230537

23	24
ゼラチン	1.0 g
化合物(UL-1)	0.2 g
化合物(UL-2)	0.2 g
化合物(UL-3)	0.1 g
シリカ粒子(平均粒径: 3 μm)	0.1 g
水で仕上げる	1000 ml

(塗布液B-2) 下記の成分と一緒にディゾルバーで混 \* [0127]

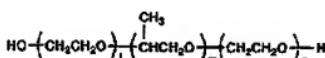
和し、その後サンドミルで分散し、作成した。 \* 石原産業(株) 製アンチモンドープ酸化スズ粉末SN-100P

ゼラチン(吸湿膨胀係数2.5×10-5)	2.0 g
UL-3	1.0 g
DF-1	2 g
水	0.5 g
	700 ml

[0128]

\* \* \* [化1]

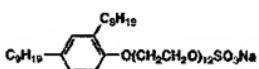
DF-1



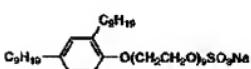
l=n=30

m=10

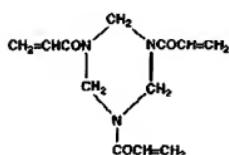
UL-1



UL-2



UL-3



[0129] (下引塗布後の熱処理) 得られた下引済み 50 フィルムに表1に示すような熱処理温度、熱処理時間を

(14)

特開平9-230537

25

変化させて熟成し、厚さ  $100 \mu\text{m}$  の二軸延伸フィルム  
試料 1-1 ～ 1-2 を得、以下のように評価した。

【0130】評価

(1) ベースの平面性

熟成後のベースを  $2 \text{m} \times 5 \text{m}$  (巾\*長さ) 切り出し平面性の優れた台に載せ目視でベースの凹凸を評価した。【0131】1: 平面性が良く台にぴったりとくっついている  
2: 何かにベースのつれがみえる

\* 3: ベースのつれで全体的に波打っている

(2) ベースの立上カール

熟成後のベースを  $23^{\circ}\text{C} \pm 5\%$  の条件下で 24 時間調温した後に  $5^{\circ}\text{C} \pm 10 \text{ mm}$  (巾\*長さ) に断裁し直径が 2 インチのコアに巻き込む。これをバリア包装した後に、 $55^{\circ}\text{C}$  で 4 時間加熱し、その後解放 4 枚の立ち上がり高さの平均を取る。

【0132】

【表1】

試料番号	前熟成処理		後熟成処理		冷却速度 °C/秒	支持体	
	温度 °C	時間 秒	温度 °C	時間 秒		平面性	立上カール mm
1-1	180	10	90	110	10	3	28
1-2	180	30	90	120	10	3	27
1-3	150	60	90	60	10	1	29
1-4	150	60	90	120	8.5	2	27
1-5	150	1	90	60	50	1	40
1-6	130	2	90	60	50	1	35
1-7	130	5	90	60	50	1	33
1-8	130	60	90	60	50	1	27
1-9	130	600	90	60	50	1	27
1-10	130	760	90	60	50	2	21
1-11	130	60	90	30	50	1	21
1-12	130	60	90	3	50	1	50
1-13	130	60	90	5	10	1	38
1-14	130	60	90	860	10	1	25
1-15	130	60	90	120	1	1	27
1-16	130	60	100	90	10	1	36
1-17	130	60	90	60	10	1	45
1-18	130	2	90	60	10	1	30
1-19	100	60	90	50	10	1	38
1-20	130	60	110	50	10	1	50
1-21	130	60	—	—	—	1	51
1-22	130	60	—	6	10	1	40

【0133】表1に示すように、本発明の熟成処理を行うことにより、短時間で平面性の優れた、巻きカールの少ない支持体を得ることができることがわかる。

【0134】<写真感光層の設置>上記の支持体フィルム試料 1-1 ～ 1-2 に、 $2.5 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{n}^{-1}$  のコロナ放電処理を施し、A 面には、下記の印刷感材用の写真構成層を、B 面には、下記の印刷感材用のバッキング層を層次形成し、写真感光材試料 2-1 ～ 2-2 ※

※ 2を得た。

【0135】【ハロゲン化銀乳剤塗布液 E in-1 の調製】温度  $40^{\circ}\text{C}$ 、pH 3.0 の硝酸銀水素酸性雰囲気下で、銀電極 E A g を  $1 \text{N-NaCl}$  で  $170 \text{ mV}$  に保持しながら下記溶液 A と溶液 B と溶液 C をコントロールドブルジェット法で 11 分間で混合した。

【0136】

感光 A

ゼラチン  $5.6 \text{ g}$  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p\text{H}$   
( $n+m=6$ ) の 10% エタノール溶液  $6.56 \text{ ml}$ 塩化ナトリウム  $0.12 \text{ g}$ 硝酸銀  $0.43 \text{ ml}$ 蒸留水  $445 \text{ ml}$ 

感光 B

硝酸銀  $6.0 \text{ g}$ 過硝酸  $0.208 \text{ ml}$ 蒸留水  $85.2 \text{ ml}$ 

溶液 C

ゼラチン  $3 \text{ g}$  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p\text{H}$   
( $n+m=6$ ) の 10% エタノール溶液  $0.3 \text{ ml}$

(15)

特開平9-230537

27

28

塩化ナトリウム  
ソジウムヘキサクロロドート (1%水溶液)

20. 2 g

蒸留水  
85. 61 ml

溶液D

ゼラチン  
HO (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (CH (CH<sub>3</sub>) CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub> (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H  
(但し n+m=6) の10%エタノール溶液  
蒸留水  
48. 8 ml

得られたハロゲン化銀粒子の平均粒径は0. 12  $\mu$ m  
で、単分散度は8~15%であった。

【0137】このようにして調製した乳剤に溶液Dを添  
加し、炭酸ナトリウムでpHを6. 0に調製し、ついで  
【0138】

4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトボ

溶液E

2-メチル-5-クロロイソチアゾール-3-オン  
純水  
0. 3 ml

上記乳剤に安定剤として4-ヒドロキシ-6-メチル-  
1, 3, 3a, 7-テトラゾイデンを200 mgとゼ  
ラチン8. 6 gを加えた。更に、下記塗布用添加剤を加※  
【0139】

サボニン33% (W/V) 水溶液  
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2.0% (W/V) 水溶液  
2. 2 ml

1-デシル-2-(3-イソペンチル) サクシネート-2-  
スルホン酸ナトリウム4% (W/V) 水溶液  
0. 3 ml

ボリマーラテックス2.0% (W/V) エマルジョン液

(平均粒径0. 25  $\mu$ m: シクロヘキシル-メタクリレート、  
イソノニルアクリレート、グリシルアクリレートとステレン

-イソブレンジルホン酸のコポリマー) 31. 8 ml

ヒドロジン誘導体 (Hd) 2% (W/V) メタノール溶液  
7. 5 ml

アミン化合物 (Am) 5% (W/V) 水溶液  
4 ml

ケエン酸7% (W/V) 水溶液  
0. 4 ml

p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>Hの2% (W/V) 水溶液  
26. 5 ml

2-メルカプトヒポキサンチン0. 5% (W/V) アルカリ水溶液  
4 ml

エチレンジアミン4酢酸ナトリウム5% (W/V) 水溶液  
10 ml

スピロビス(3, 3-ジメチル-5, 6-ジヒドロキシインダン)の

5% (W/V) メタノール溶液  
1. 5 ml

ハイドロキノン2.0% (W/V) 水溶液  
2. 5 ml

ステレンスルホン酸とマレイン酸の水溶性コポリマーの4% (W/V)  
水溶液  
4 ml

2-メチル-5-クロロイソチアゾール-3-オンの5% (W/V)

メタノール溶液  
0. 1 ml

【0140】

【化2】

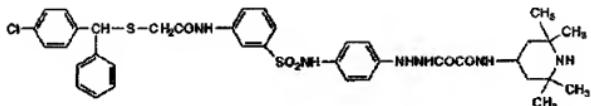
(15)

行期平9-230537

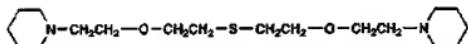
30

H-5

29



Am



【0141】〔中間用塗布液M-1の調製〕下記添加剤を添加混合し、練習が14.14mlになるよう純水で希釈して中間用塗布液M-1を調製した。  
【0142】

ゼラチン 1.2% (W/V) 水溶液	2.50 ml
サボニン 3.3% (W/V) 水溶液	1.2. 3 ml
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 2.0% (W/V) 水溶液	1.2. 3 ml
クエン酸 7% (W/V) 水溶液	3 ml
ジメゾン S 2% (W/V) メタノール溶液	2.0 ml
レソルシン 2.0% (W/V) 水溶液	4.0 ml
ガーリック酸プロピルエチステル 10% メタノール溶液	6.0 ml
下記調剤Eの2% (W/V) 水溶液	7.00 ml
ステンレスルホン酸とマレイン酸の水溶性コポリマーの4% (W/V) 水溶液	2.2. 7 ml
2-ブロモ-2-ニトロ-1, 3-ブロバンジオールの0.1% (W/V) 水溶液	6 ml
下記調剤E分散液 B u	2.50 ml

〔保護層用塗布液P-1〕の調製】下記添加剤を添加混合後、※層用塗布液P-1を調製した。

し、組合せが14-14-14になるよう純水で調整して保管※ [0143]

セラチン 1.2% (W/V) 水溶液	25.0 ml
1-デシル-2-(3-イソペンチル)サクシネート-2-	
スルホン酸ナトリウム 4% (W/V) 水溶液	5.0 ml
NaCl 1.0% 水溶液	2.2 ml
不定型シリカ (平均粒径 3.5 $\mu\text{m}$ )	2 g
不定型シリカ (平均粒径 6 $\mu\text{m}$ )	4 g
p-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> Na の 0.08% メタノール溶液	7.0 ml
クエン酸 7% (W/V) 水溶液	5.1 ml
ジメゾン S 2% (W/V) メタノール溶液	2.0 ml
下記添加料 E の 2% (W/V) 水溶液	7.00 ml
ステランレスホルン酸とフレイン酸の水溶性コポリマーの 4% (W/V)	
水溶液	22.7 ml
2-ブロモ-2-ニトロ-1, 3-ブロバンジオールの 0.1% (W/V)	
水溶液	6 ml
下記粘度測定 P...	2.50 ml

(17)

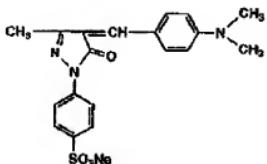
特開平9-230537

31

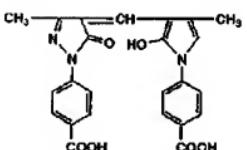
32

25.9mlに仕上げ後冷却セットして染料平均粒径0.20μmの染料分散液を調製した。  
\* [0144]  
\* [化3]

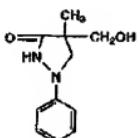
## 染料 E



## 染料 S-e



## ジメゾン S



【0145】〔パッキング層塗布液B-C1の調製〕下記※で調整してパッキング層塗布液B-C1を調製した。  
添加剤を添加混合後、終量が8.95mlになるよう純水※【0146】

ゼラチン	32.4g
純水	696ml
下記染料Cの6% (W/V) 水溶液	64ml
下記染料Dの5% (W/V) 水溶液	24ml
サボニン33% (W/V) 水溶液	6.6ml
ボリマーラテックス20% (W/V) エマルジョン液 (平均粒径0.10μmのシクロヘキシル-メタクリレート、 イソノニルアクリレート、グリシジルアクリレートとステレン- イソブレンスルホン酸のコポリマー)	33.6ml
酸化亜鉛の10% (W/V) 固体微粒子分散液 (平均粒径0.15μm)	10ml
下記化合物Eの固体微粒子分散液 (平均粒径0.1μm)	10ml
ケン濃7% (W/V) 水溶液	3.8ml
ステレンスルホン酸ナトリウム4% (W/V) 水溶液	2.3ml

(18)

特開平9-230537

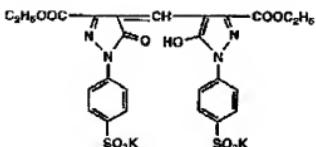
33

34

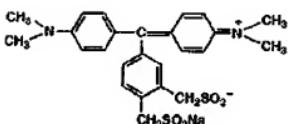
【0147】

\* \* 【化4】

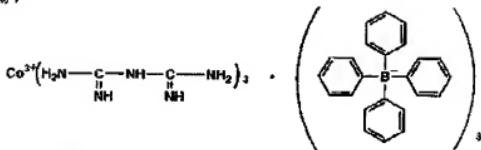
染料C



染料D



化合物F



【0148】(パッキング保護層用塗布液B P 1の調製)

【0149】  
塗】下記添加剤を添加混合後、絶量が7.11mlになる

よう純水で調整してパッキング保護層用塗布液B P 1を※

セラチン	24.9g
純水	60.5ml

メタクリル酸メチル(平均粒径7μ)の2% (W/V) 分散液 7.2ml

1-デシル-2-(3-イソペニチル)サクシネット-2-

スルホン酸ナトリウム4% (W/V) 水溶液 1.1ml

グリオキザール4% (W/V) 水溶液 4ml

【パッキング層インライン添加用接着剤液B H 1の調製】

純水 27.22ml

メタノール 1.5ml

研磨剤 H1 1.28ml

NaCl 0.005g

上記添加剤を混合して保護層塗布液に塗布直前にインラ

インで混合添加する接着剤液B H 1を3.0ml調製し

た。

【0150】

【化5】

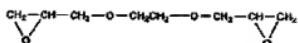
(19)

特開平9-230537

35

36

硬膜剤H1



【0151】(写真感光材料試料No. 2-1~2-2の作成)

先に得られた下引済み支持体試料1-1~1-2-2を用いて写真感光材料試料No. 2-1~2-2-2

上記ハロゲン化銀乳剤塗布液E-1をゼラチン乾燥重量1.0 g/m<sup>2</sup>、銀付量3.5 g/m<sup>2</sup>になるように、中間層用塗布液M-1をゼラチン乾燥重量1.3 g/m<sup>2</sup>になるように、保証膜層用塗布液P-1をゼラチン乾燥重量1.3 g/m<sup>2</sup>になるように同時に重層塗布した。その間にインラインで硬膜剤H-1を添加した。

【0152】同時に支持体の反対側にパッキング層用塗布液B-C-1をパッキング層インライン添加用硬膜剤液B H1と前記記載の仕上げ比率で塗布直後に液なしがらゼラチン乾燥重量が1.8 g/m<sup>2</sup>になるように、パッキング層用塗布液B P-1をゼラチン乾燥重量が0.5 g/m<sup>2</sup>になるように重層塗布した。全ての塗布液を3.5 °Cの塗布液温度で塗布後、5 °Cの冷風で6秒間処理しセッティング、乾燥温度3.5 °C以下、フィルム表面温度2.0 °C以下を保つ条件を順次コントロールして両面の塗布層を2分間で乾燥し、乾燥終了後2.0秒以内に乾燥温度5.0 °C、露点-5 °Cで5.0秒間処理した。

【0153】(1) 乳剤付き試料の立上カール

乳剤塗布後の試料を2.3 °C、5.5%RHの条件下で24本

\*時間調査した後に5.0 mm × 2.10 mm(巾×長さ)に断裁し直徑が2インチのコアに巻き込む。これをパリア包围した後に5.5度で4時間加熱し、その後解放4回の立ち上がった高さの平均を取る。

【0154】(2) 処理前後の寸法変化

乳剤塗布後の試料を2.3 °C、5.5%RHの条件下で24時間調査した後に5.0 mm × 6.10 mm(巾×長さ)に断裁しガラス乾板上に5.60 mm間隔で引かれた線を、得られたサンプルで返し露点をしこれをコニカオートマチックプロッサーGR-48の乾燥温度を4.2 °Cで設定して調査した後に再び2.3 °C、5.5%RHの条件下で24時間調査し原膜のガラス乾板の線とのズレを測定した。

【0155】(3) 乳剤塗布ムラの評価

乳剤塗布後の試料に1.75倍の網点濃度7.0%の原稿を用いて、返し網点濃度が3.0%となるように露光した後、(2)と同様の処理を行い、得られたサンプルをライトテーブルの上に並べて目視で評価した。

【0156】(1) 濃度ムラが全く観察されない。

2: 濃度ムラが僅かに観察される。

3: 濃度ムラが発生している。

【0157】

【表2】

試料番号	乳 剤 付 フ ィ ル ム		
	立上カール mm	寸法安定性限界とのズレ (mm)	
2-1	3	56	115
2-2	3	54	112
2-3	1	51	99
2-4	2	55	103
2-5	1	68	122
2-6	1	66	120
2-7	1	64	118
2-8	1	64	99
2-9	1	54	96
2-10	3	54	110
2-11	1	54	97
2-12	1	70	126
2-13	1	62	115
2-14	1	50	96
2-15	1	54	98
2-16	1	68	117
2-17	1	70	125
2-18	1	58	100
2-19	1	52	96
2-20	1	50	93
2-21	1	74	125
2-22	1	69	123

【0158】表2に示すように、本発明の熱処理を施した支持体を用いた写真感光材料は、比較材料に比べて、優れた平面性及び少ない巻曲カール、優れた寸法安定性を有することが分かる。

【0159】

【発明の効果】下引塗布乾燥後乳剤塗布前までに、1.3 °C ± 2.0 °Cの温度で2秒以上5分以下で熱処理しかつ、Tg以上Tg + 3.0 °C以下の温度で5秒以上5分以下で熱処理することにより、機械的強度、寸法安定性に優れ、かつ巻曲カールの少ない2輪延伸ポリエチレンか

(20)

特開平9-230537

38

37

らなる写真用支持体を得ることができた。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

// C 08 J 5/18

旗別記号

CFD

序内整理番号

C 08 J

F I

5/18

技術表示箇所

CFD

(20)

特開平9-230537

38

37

らなる写真用支持体を得ることができた。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.\*

// C 08 J 5/18

旗別記号

CFD

序内整理番号

C 08 J

F I

5/18

技術表示箇所

CFD